

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10114854 A**

(43) Date of publication of application: **06.05.98**

(51) Int. Cl.

C08L 67/02

C08K 3/32

/(C08L 67/02 , C08L 25:18), (C08L 67/02 , C08L 33:16)

(21) Application number: **09205118**

(22) Date of filing: **31.07.97**

(30) Priority: **12.08.96 US 96 689748**

(71) Applicant: **GENERAL ELECTRIC CO <GE>**

(72) Inventor: **TJAHJADI MAHARI
GALLUCCI ROBERT RUSSELL
BLACKBURN KIRK J
GEORGE ERIC R**

(54) FLAME-RETARDANT POLYESTER COMPOSITION

(57) Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame-retardant reinforced polyester resin molding compsn. improved in electrical properties and a molded item produced therefrom.

SOLUTION: This compsn., improved in electrical properties, contains a polyester resin, a

flame-retarding amt. of a halogenated flame retardant, an inorg. filler, and a pyro/polyphosphate selected from among a metal pyrophosphate, a metal polyphosphate, an acidic metal pyrophosphate, an acidic metal polyphosphate, and their mixtures in an amt. effective in improving the electrical properties of the compsn. This compsn. may further contain reinforcing glass fibers as an optional component.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-114854

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月6日

(51) IntCl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 67/02

C 0 8 L 67/02

C 0 8 K 3/32

C 0 8 K 3/32

// (C 0 8 L 67/02

25:18)

(C 0 8 L 67/02

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-205118

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月31日

(31) 優先権主張番号

0 8 / 6 8 9 7 4 6

(32) 優先日

1996年8月12日

(33) 優先権主張国

米国 (U S)

(71) 出願人 390041542

ゼネラル・エレクトリック・カンパニ

GENERAL ELECTRIC CO
MPANY

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
クタディ、リバーロード、1番

(72) 発明者 マハリ・トジャージャディ

アメリカ合衆国、インディアナ州、エヴァ
ンズビル、ラルゴ・コート、410番

(74) 代理人 弁理士 生沼 徳二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリエステル組成物

(57) 【要約】

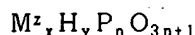
【課題】 電気的性質の改良された難燃化強化ポリエステル樹脂成形組成物及び成形品の提供。

【解決手段】 ポリエステル樹脂、難燃化量のハロゲン化難燃剤、無機充填材、並びに組成物の電気的性質を改良するのに有効な量の、ピロリン酸金属塩、ポリリン酸金属塩、酸性ピロリン酸金属塩、酸性ポリリン酸金属塩及びこれらの混合物からなる群から選択されるピロ／ポリリン酸塩を含んでなる、電気的性質の向上した難燃性樹脂成形組成物。該組成物は任意成分として強化用ガラス繊維を含み得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステル樹脂、難燃化量のハロゲン化難燃剤、無機充填材、並びに組成物の電気的性質を改良するのに有効な量の、ピロリン酸金属塩、ポリリン酸金属塩、酸性ピロリン酸金属塩、酸性ポリリン酸金属塩及びこれらの混合物からなる群から選択されるピロ／ポリリン酸塩を含んでなる、電気的性質の向上した難燃性樹脂成形組成物。

【請求項2】 前記ピロ／ポリリン酸塩が次式で表される、請求項1記載の難燃性樹脂成形組成物。



式中、Mは金属であり、zは1～5であり、xは1～12の数であり、yは0～12の数であり、nは2～10の数である。

【請求項3】 前記電気的性質の改良が、改良された比較トラッキング指数(CTI)を含んでいる、請求項2記載の難燃性樹脂成形組成物。

【請求項4】 最終組成物のCTIが約400ボルトを上回る、請求項3記載の難燃性樹脂成形組成物。

【請求項5】 前記Mが周期表第ⅠA族、第ⅡA族、第ⅢB族又は第ⅣB族金属である、請求項2記載の難燃性樹脂成形組成物。

【請求項6】 前記ピロ／ポリリン酸塩が酸性ピロリン酸ナトリウムである、請求項2記載の難燃性樹脂成形組成物。

【請求項7】 前記Mがナトリウム又はカリウムである、請求項2記載の難燃性樹脂成形組成物。

【請求項8】 前記ポリエステルが、ポリ(エチレンテレフタレート) (「PET」)、及びポリ(1,4-ブチレンテレフタレート) (「PBT」)、ポリ(エチレンナフタレート) (「PEN」)、ポリ(ブチレンナフタレート) (「PBN」)、ポリ(プロピレンテレフタレート) (「PPT」)及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1記載の難燃性樹脂成形組成物。

【請求項9】 当該難燃性が保険業者研究所(Underwriters Laboratories)試験No. 94にしたがってV-0である、請求項1記載の難燃性樹脂成形組成物。

【請求項10】 前記難燃剤がポリ(ハロアリアルメタクリレート)、ハロゲン化ポリスチレン又はポリ(ハロアクリレート)難燃剤である、請求項9記載の難燃性樹脂成形組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電気的性質の改良された難燃性樹脂成形組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)のような樹脂は、強度、耐溶剤性などのその幾多の優れた性質のため、成形組成物に使用されている。良好

な電気的性質を必要とする用途においては、成形部品は放電又は表面を横切る過度の漏電などの過酷な条件に曝露されることがある。こうした条件は、成形部品が難燃性を有していることだけでなく、成形部品が高電圧曝露時における高度の炭化抵抗性、すなわち良好な耐トラッキング性及び高度の放電耐性を有していることを必要とする。

【0003】しかし、難燃化ポリエステル樹脂は非難燃化樹脂に比べて耐トラッキング性に劣ることが問題であった。米国特許第4000109号(Smith他)では、難燃化ポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)樹脂の耐トラッキング性を改良するためにホウ酸の金属塩が用いられている。米国特許第4421888号(オカダ)には、高く保たれた耐トラッキング性をもつ、難燃化されたタルク及びガラス繊維強化ポリエステルブレンドが開示されている。米国特許第4636544号(Heppe他)では、比較トラッキング指数(CTI: Comparative Tracking Index)を改良するために二酸化チタンが利用されている。ポリエステル組成物の強度を増すために通例添加されているガラス繊維はCTIに対して悪影響をもつ。米国特許第4043971号には、充填材を全く含まないポリブチレンテレフタレートよりも優れた耐トラッキング性を与えるためのポリブチレンテレフタレート用充填材としてCaSO₄及び/又はBaSO₄を用いることが記載されている。この米国特許に記載されている通り、チョーク(CaCO₃)のような類似充填材を用いてもこうした結果は全く得られないことから、この結果はまさに驚くべきことである。

【0004】米国特許第4296021号は、高分子量線状ポリエステル及び少量のケイ酸アルミニウムを単独もしくはガラス繊維強化材と共に含んでなるようにした強化熱可塑性組成物に関する。ケイ酸アルミニウムの使用は、ポリエステル樹脂成分に固有の高電圧絶縁破壊耐性を保ったまま、強度、モジュラス及び加熱撓み温度を高める。米国特許第4456723号は耐トラッキング性の改良されたポリエステル成形組成物に関するものであり、実質的に無水のリン酸カルシウムを含んでいる。そこで、ガラス繊維ポリエステル組成物の耐トラッキング性を高めることのできる成分をさらに提供することが望ましい。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的の一つは、電気的性質の改良された難燃化強化ポリエステル樹脂成形組成物並びに該組成物の成形品を提供することである。本発明のもう一つの目的は、電気アウトレット類、回線遮断器、スイッチ類、ヒューズホルダ、ランプソケット、ディストリビューターキャップ、イグニッションコイルのような成形電気装置に好適な難燃化ポリエステル樹脂成形品及び成形組成物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明では、ポリエステル、難燃化量のハロゲン化難燃剤、無機充填材及び電気的性質を改良するのに有効な量のピロ／ポリリン酸塩を含んでなる、電気的性質（特に耐トラッキング性）の向上した難燃性樹脂成形組成物が提供される。ピロ／ポリリン酸塩は、ピロリン酸金属塩、ポリリン酸金属塩、酸性ピロリン酸金属塩又は酸性ポリリン酸金属塩である。

【0007】本発明のもう一つの態様では、電気的性質を向上させるためのピロ／ポリリン酸に加えて、オレフィン系ポリマーが組成物に含まれる。

【0008】

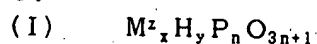
【発明の実施の形態】構成成分の組合せは、組成物が電気コネクタに適していても改善された比較トラッキング指数（CTI）をもつように選択される。CTIは通例UL-746A又はASTM-D3638-85又はIEC-112-3rd Publicationによって測定される。この試験の方法は、電気応力下で水分及びその他周囲の不純物に曝露したときの表面トラッキング感受性に関する固体電気絶縁材料の相対的挙動を示すためのものである。この方法は合成樹脂成形品の試験に特に適している。比較トラッキング指数（すなわち、この試験方法に規定の条件下で測定して、試験片に電解液50滴を滴下したときに破壊を起こす電圧）はその材料のトラッキング感受性の尺度として用いられる。

【0009】最終組成物のCTIは約400V以上であるのが好ましく、約450Vを超えるのがさらに好ましい。通例、ポリ（1,4-ブチレンテレフタレート）

（PBT）は600VのCTI値を有するが、難燃剤及びガラス繊維を添加するとCTI値は約200～250Vに落ちる傾向がある。したがって、残りの構成成分は望ましい難燃性及び機械的性質を損なわずに最終組成物のCTI値を高めるように選択するのが望まれる。

【0010】好ましくは、所望の難燃性は保険業者研究所（UL: Underwriters Laboratories）試験No. 94にしたがってV-0である。高いCTI及び難燃性のほかに、重要な性質としては、良好な機械的性質、良好な加工性（すなわち成形サイクル時間が短いこと）、良好な流れ及び良好な絶縁性がある。難燃剤及びガラス繊維のような強化材は、それぞれ難燃性及び強度特性を向上させるために樹脂中に存在する別個の成分であるのが望ましい。

【0011】本発明の原則によれば、樹脂組成物は、ピロリン酸金属塩、ポリリン酸金属塩、酸性ピロリン酸金属塩、酸性ポリリン酸金属塩及びこれらの混合物からなる群から選択されるピロ／ポリリン酸塩を含有する。好ましくは、ピロ／ポリリン酸塩は下記の式(I)を有する。



式中、Mは金属であり、xは1～12の数であり、yは0～12の数であり、nは2～10の数であり、zは1

～5の数であり、(xz)+yの合計はn+2に等しい。Mは、好ましくは周期表第IA族、第IIA族、第IB族又は第IIB族金属であり、さらに好ましくはナトリウム又はカリウムである。

【0012】こうした化合物には、例えば式 $Na_3HP_2O_7$ 、 $K_2H_2P_2O_7$ 、 $Na_3H_2P_3O_{10}$ 、 $KNaH_2P_2O_7$ 及び $Na_2H_2P_2O_7$ のピロリン酸塩、或いはヘキサメタリン酸ナトリウム $Na_6P_6O_{19}$ がある。通例ピロ／ポリリン酸の金属塩は水和物であり、粉末形でよい。酸性ピロリン酸ナトリウムが最も好ましい。ピロ／ポリリン酸塩は難燃化成形組成物に耐トラッキング性を増大させるのに有効な量で添加されるが、成形組成物のその他の基本的性質を実質的に劣化させるような量ではない。好ましくは、最終組成物はCTIを向上させるため約0.5～40%、さらに好ましくは約0.5～約20%のピロ／ポリリン酸塩を含んでなる。

【0013】さらに、CTIの向上を図るためオレフィン系ポリマーを添加し得ることが判明した。典型的なオレフィン系ポリマーはオレフィンの付加重合体である。好適なオレフィンには、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキセン及びオクテンがあり、それらの共重合体も含まれる。ポリオレフィンは高密度ポリエチレン（d=0.94超）でも、低密度ポリエチレン（d=約0.92）でも、線状低密度ポリエチレン（d=0.916～0.940）でも、ポリプロピレンでもよい。オレフィンポリマーは共重合体でもよく、エチレン-プロピレンコポリマー並びに例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アルキルビニルエステルなどから誘導される酸又はエステル構造単位を大抵は約5～25重量%、好ましくは10～25重量%の量で含むものが挙げられる。最も好ましいのは、エチレンとアクリル酸（又はメタクリル酸）エチルの共重合体である。

【0014】好ましくは、オレフィン系ポリマーは最終組成物中に、CTIを改善するのに有効な量として、最終組成物の重量を基準にして約1～約10重量%、さらに好ましくは約3～約7重量%の量で含まれる。本発明の樹脂組成物に含まれるのは、ピロ／ポリリン酸塩と共に耐トラッキング性を向上させる働きをする無機充填材である。好ましい無機充填材はCTIを高める。典型的な無機充填材には、金属硫酸塩、マイカ、アルミノケイ酸塩やアルミノマグネシウムケイ酸塩のようなクレー、タルク、ガラスフレーク、ウォラストナイト、二酸化チタンのような金属酸化物、硫化亜鉛、粉碎石英などがある。好ましい無機充填材はタルク、クレー及び金属硫酸塩である。典型的なケイ酸塩には、ウォラストナイトのようなケイ酸カルシウム、カオリン（これは微細粒鉱物のカオリナイトからなる粘土である）のようなケイ酸アルミニウム、タルクとして知られる水和ケイ酸マグネシウム、シリカ及びアルミナ型無機材料、並びに含水

アルミノケイ酸塩材料であるマイカがある。クレーは $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot xH_2O$ という式で一般化される水和ケイ酸アルミニウムである。

【0015】金属硫酸塩並びにその水和物が好ましい無機充填材である。好ましい金属硫酸塩は周期表第I A族及び第II A族金属の硫酸塩であり、バリウム、カルシウム及びマグネシウムの硫酸塩が好ましい。無毒でしかも稀酸に不溶性である硫酸バリウムが特に好ましい。硫酸バリウムは天然に産出するバライトの形でよいし、周知の合成技術を用いて合成される硫酸バリウムであってもよい。粒子の大きさは0.5〜50ミクロンであり、好ましくは1〜15ミクロン、最も好ましくは8ミクロンである。

【0016】多くの用途では、ピロ／ポリリン酸、無機充填材及びガラス繊維のような強化材が充填材を構成し、望ましくは組成物の総重量の5〜70重量%、好ましくは10〜50重量%をなす。組成物の総重量を基準にして、強化材は好ましくは5〜30重量%の量で存在し、無機充填材は3〜30重量%の量で存在し、ピロ／ポリリン酸は0.5〜20重量%の量で存在する。

【0017】望ましい剛性を与えるため、強化材はガラス繊維強化材である。上述の通り、ガラス繊維を入れるとCTIが落ちる。したがって、CTIを高めるようにその他の成分を選択することが望まれる。ガラス繊維又はフィラメント状ガラスが本発明の組成物における強化材として用いられる。最終的に電気的用途に用いられる組成物については、相対的に無ソーダのホウケイ酸塩ガラスからなる繊維状ガラスフィラメントを用いるのが好ましい。これは「Eガラス」として知られる。フィラメントは蒸気又は空気吹付法(steam or air blowing)、火炎吹付法(flame blowing)又は機械的引出法(mechanical pulling)などの一般的方法で製造される。プラスチック補強用の好ましいフィラメントは機械的引出法で作られたものである。フィラメントの直径は好ましくは約3〜30ミクロンである。

【0018】ガラスフィラメントの長さのみならず、それらが繊維束として束ねられているか否か或いは繊維束をさらに束ねて糸やロープやロービングにしたり織ってマットなどにしてあるか否かは、本発明において重大な事項ではない。ただし、成形組成物の製造においては、約1/8インチ〜約1/2インチ長のチョップドストランドの形態のフィラメント状ガラスを用いるのが好都合である。他方、こうした組成物を成形して得られる製品では、コンパウンディング時にかなりの破砕が起こるので、一段と短い長さのものになろう。

【0019】難燃剤の量は、ポリエステル樹脂の難燃性を好ましくはUL94 V-0等級まで低下させるに十分な量で存在すべきである。その量は、樹脂の性状及び難燃剤の効率によって変わるであろう。ただし、一般に難燃剤の量は樹脂の重量を基準にして2〜20重量%で

ある。好ましい範囲は約5〜15重量%である。典型的なハロゲン化芳香族難燃剤には、テトラブロモビスフェノールAポリカーボネートオリゴマー、ポリプロモフェニルエーテル、臭素化ポリスチレン、臭素化BPAポリエポキシド、臭素化イミド、臭素化ポリカーボネート、ポリ(ハロアリールアクリレート)、ポリ(ハロアリールメタクリレート)又はこれらの混合物がある。ポリ(ハロアリールアクリレート)が好ましく、最も好ましいのはポリ(ペンタブロモベンジルアクリレート)(PBB-PA)である。PBB-PAは以前から知られており、数多くの合成樹脂に有用な、貴重な難燃剤である。PBB-PAはペンタブロモベンジルアクリレートエステル(PBB-MA)の重合によって製造される。PBB-PA高分子難燃剤は難燃性を賦与するため一次加工時に合成樹脂に配合される。

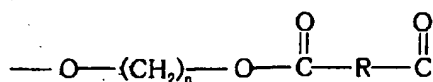
【0020】その他の好適な難燃剤の例は、ポリジブロモスチレンやポリトリブロモスチレンのような臭素化ポリスチレン、デカブロモビフェニルエタン、テトラブロモビフェニル、臭素化 α , ω -アルキレンビス-フタルイミド(例えば、N, N'-エチレンビス-テトラプロモフタルイミドなど)、オリゴマー状臭素化カーボネート(特にテトラブロモビスフェノールAから誘導されるカーボネートで、所望によりフェノキシ基又は臭素化フェノキシ基で末端封鎖したもの)、或いは臭素化エポキシ樹脂である。その他の芳香族カーボネート難燃剤は米国特許第4636544号(Hepp)に開示されている。

【0021】難燃剤は通例相乗剤(特に無機アンチモン化合物)と共に使用される。かかる化合物は広く市販されており、公知の方法で作ることもできる。通例、無機相乗剤化合物には、 Sb_2O_5 、 Sb_2S_3 などがある。特に好ましいのは、三酸化アンチモン(Sb_2O_3)である。酸化アンチモンのような相乗剤は、最終組成物中の樹脂の重量に基づいて、通例約0.5〜15重量%、さらに好ましくは1〜6重量%の量で使用される。

【0022】また、最終組成物は、難燃性熱可塑性樹脂におけるドリッピング(dripping)を低減するために使用されるポリテトラフルオロエチレン(PTFE)型樹脂又は共重合体を含んでいてもよい。好適なポリエステル成分には、炭素数2〜約10の脂肪族又は環式脂肪族ジオール又はそれらの混合物と少なくとも1種類の芳香族ジカルボン酸から得られるポリエステルのような結晶性ポリエステルがある。好ましいポリエステルは脂肪族ジオールと芳香族ジカルボン酸から誘導される次式のものである。

【0023】

【化1】



【0024】式中、 n は2～6の整数である。 R は C_6 ～ C_{20} アリール基であって、芳香族ジカルボン酸から誘導される脱カルボキシ残基を構成する。脱カルボキシ残基 R で表される脱芳香族ジカルボン酸の例はイソフタル酸、テレフタル酸、1, 2-ジ(p-カルボキシフェニル)エタン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ビス安息香酸及びこれらの混合物である。これらの酸はすべて少なくとも1つの芳香核を含んでいる。1, 4-又は1, 5-又は2, 6-ナフタレンジカルボン酸のような、縮合環を含む酸も存在している。好ましいジカルボン酸はテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸又はこれらの混合物である。

【0025】最も好ましいポリエステルはポリ(エチレンテレフタレート) (「PET」)、ポリ(1, 4-ブチレンテレフタレート) (「PBT」)、ポリ(エチレンナフタノエート) (「PEN」)、ポリ(ブチレンナフタノエート) (「PBN」)、及びポリ(プロピレンテレフタレート) (「PPT」)である。その他考えられるものには、上記のポリエステルで、コポリエステルを形成するための脂肪酸及び/又は脂肪酸ポリオールから誘導される単位を少量(例えば約0.5～約5重量%)有するものがある。脂肪酸ポリオールにはグリコール類、例えばポリ(エチレングリコール)などがある。このようなポリエステルは、例えば米国特許第2465319号及び同第3047539号などの教示にしたがって製造することができる。

【0026】本発明で用いられる好ましいポリ(1, 4-ブチレンテレフタレート)は、グリコール成分(その70モル%以上、好ましくは80モル%以上はテトラメチレングリコールからなる)と酸成分(その70モル%以上、好ましくは80モル%以上はテレフタル酸からなる)或いはそのポリエステル形成性誘導体の重合で得られるものである。

【0027】本発明で用いられるポリエステルは、60:40フェノール/テトラクロロエタン混液又は同様の溶剤中23～30℃で測定して、約0.4～約2.0 dl/gの固有粘度を有する。VALOX (登録商標) 315が本発明に特に適しており、1.1～1.4 dl/gの固有粘度を有する。2種類以上のポリエステルのブレンドも本発明の組成物に用いることができる。上述の通り、好ましいポリエステルはポリ(エチレンテレフタレート)とポリ(1, 4-ブチレンテレフタレート)である。これらの好ましい成分のブレンドを用いる場合、ポリエステル樹脂成分は、次の二成分の合計を100重量部として、約1～99重量部のポリ(エチレンテレフタレート)と約99～1重量部のポリ(1, 4-ブチレンテレフタレート)からなる。

【0028】追加成分は、配合物の重量を基準にして約50重量%以下の他の熱可塑性樹脂を含んでいてもよ

い。使用し得るか他の好適な熱可塑性樹脂には、ポリアミド; アクリル及びメタクリル系ポリマー又はコポリマー; エポキシ樹脂; ポリカーボネート; ポリエーテルイミド; ポリフェニレンオキシド及びポリフェニレンオキシドとスチレン樹脂のブレンドのようなフェニレンオキシド系樹脂; ポリアリールエーテル; ポリフェニレンスルフィド; ポリエーテルケトン、脂肪族ポリケトン、ポリスルホン; 並びに規則性芳香族コポリマー、特に液晶ポリマーが包含される。

【0029】かかる追加樹脂組成物は、ポリエステルとポリエステルブレンドに有用な公知の耐衝撃性改良剤を有効量含んでいてもよい。これらは単独又は上記の芳香族ポリカーボネートと一緒に組成物に添加し得る。好ましい耐衝撃性改良剤は一般に非共役ジエン又はアクリレートエラストマーのアクリル又はメタクリルグラフトポリマーを単独で或いはビニル芳香族モノマーと共重合した形で含んでなる。特に好ましいグラフトポリマーは、ローム・アンド・ハース社(Rohm & Haas)から市販されているタイプのコア・シェルポリマー、例えばAcryloid EXL2691及びAcryloid EXL3330などである。一般にこれらの耐衝撃性改良剤は、ブタジエンから誘導される単位或いはかかる単位とビニル芳香族化合物、アクリレート又はメタクリレートのようなアルキルアクリレートエステルとの組合せを含んでいる。上記の耐衝撃性改良剤は、米国特許第4180494号(Fromuth他)、同第3808180号(Owens)、同第4096202号(Farnham他)及び同第4260693号(Cohen他)に開示されていると思料される。これらの米国特許の開示内容は文献の援用によって本明細書の内容の一部をなす。

【0030】その他の好ましい耐衝撃性改良剤は米国特許第4292233号に開示されているタイプのものである。その開示内容は文献の援用によって本明細書の内容の一部をなす。これらの耐衝撃性改良剤は一般に比較的高い含有量の部分架橋ブタジエンポリマーを含んでいてそれにアクリロニトリル及びスチレンをグラフトしたものである。

【0031】少量(通例全組成物の重量の5重量%未満)で使用される他の成分には、安定剤、滑剤、着色剤、可塑剤、造核剤、酸化防止剤及びUV吸収剤がある。これらの成分は、成形樹脂の望ましい性質に悪影響を及ぼさないように選択すべきである。不可欠な事項ではないが、成分を予備コンパウンディングし、ベレット化し、次いで成形すると最良の結果が得られる。予備コンパウンディングは慣用装置で実施できる。例えば、ポリエステル樹脂、他の成分及び任意には他の添加剤及び/又は強化材を予備乾燥した後、一軸押出機に組成物のドライブレンドを供給する。一方、二軸押出機では樹脂及び添加剤を供給口で、強化材を下流で供給することが

できる。

【0032】ブレンドの一部を予備コンパウンディングすることもでき、次いで配合物の残りと共に押出し、常法により切断もしくは細断して慣用のグラニュール、ペレットなどの成形コンパウンドにすればよい。本発明の組成物は熱可塑性組成物に対して慣用的に用いられる装置であればどんな装置でも成形することができる。例えば、射出成形機(80トンVan Dorn型など)において慣用温度(用いる熱可塑性樹脂によって左右される)で良好な結果が得られる。ポリエステルの成形性、添加剤及び/又は補強用充填材の量及びポリエステル成分の結晶化速度に応じて、必要とあれば、組成物に合わせて成形サイクルの調整を行うことは当業者が適宜なし得る事項である。

【0033】燃焼性試験は、「Combustion Tests for Classification of Materials, UL-94 (材料の分類に関する燃焼試験, UL-94)」と題する保険業者研究所紀要94 (Underwriters Laboratories Bulletin 94) の方法で実施した。この方法により、材料は10サンプルの試験結果に基づいてUL94 V-0、UL94 V-1、又はUL94 V-2のいずれかに分類された。UL94によるこれらの燃焼性の各類に関する基準は簡単に述べると以下の通りである。

【0034】V-0: 点火用炎の除去後に炎を伴って及び/又は炎を伴わずに燃焼する平均時間が5秒以内であり、かつ綿吸収材を点火する粒子の滴(ドリップ)を生じるサンプルが全くない。

V-1: 点火用炎の除去後に炎を伴って及び/又は炎を伴わずに燃焼する平均時間が25秒以内であり、かつ綿吸収材を点火する粒子の滴(ドリップ)を生じるサンプルが全くない。

【0035】V-2: 点火用炎の除去後に炎を伴って及び/又は炎を伴わずに燃焼する平均時間は25秒以内であるが、綿吸収材を点火する燃焼粒子の滴(ドリップ)を生じるサンプルが存在していてもよい。

以下の実施例で本発明の範囲に属する組成物を幾つか例証する。ただし、本発明はそれらに限定されるものではない。特記しない限り、すべての部は重量部である。

【0036】

【実施例】表1、表2及び表3に示す配合を予備ブレンドし、HPMダブルウェーブスクリュー(double wave screw)をもつL/D比30:1の一軸押出機でバレル及びダイ温度500~510°F及びスクリュー速度100rpmにて押出成形した。押出物は水浴を通して冷却した後、ペレット化した。試験片は設定温度約500~510°FのVan Dorn射出成形機で射出成形した。ペレットは射出成形に先立って250°Cの強制空気循環炉内で3~4時間乾燥しておいた。

【0037】符号A~Mで示す対照実験は低いCTI値を示した。これらの対照実験に比べ、ピロ/ポリリン酸塩及び硫酸塩又は無機質を含んだ符号1~12で示す本発明の配合物はCTI値が向上している。ピロ/ポリリン酸塩はピロリン酸金属塩、ポリリン酸金属塩、酸性ピロリン酸金属塩又は酸性ポリリン酸金属塩である。かかる配合の樹脂から成形された製品は、電気アウトレット類、回線遮断器、スイッチ類、ヒューズホルダ、ランプソケット、ディストリビューターキャップ、イグニッションコイルのような成形電気装置に適している。かかる製品は慣用の成形技術によって成形すればよい。

【0038】

【表1】

表1: 対照実験

	材料	A	B	C	D	E	F	G
樹脂	PBT 315 - (1)	39.00	32.50	28.85	29.30	35.40	32.45	29.10
	PBT 195 - (2)	21.00	17.50	15.00	15.70	18.45	16.90	15.25
ガラス	Eガラス - (3)	30.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	15.00
難燃剤＋相乗剤	Brアクリレート - (4)	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
	Sb ₂ O ₃ conc. - (5)			3.00		3.00	3.00	3.00
	Sb ₂ O ₃	2.00	2.00		2.00			
無機質	BaSO ₄		20.00		20.00			
	タルク			25.00				
	SAPP - (6)					15.00	15.00	15.00
その他	EEA - (7)				5.00		4.50	4.50
	Irganox 1076 - (8)			0.15		0.15	0.15	0.15
		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
CTI(ボルト)		225	275	350	375	325	375	325

UL94(燃焼性), 1mm	n/a	n/a	n/a	n/a	V-0	V-1	V-1
----------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

- (1) ポリブチレンテトラフルレート樹脂, Mw=100000
 (2) ポリブチレンテトラフルレート樹脂, Mw=36000
 (3) 直径 14ミクロンのガラス
 (4) ポリ(ヘンダブロモベンゾアクリレート), Mw=15000
 (5) 85% Sb₂O₃ 及び 15% オレフィン系バインダー
 (6) 酸性ピロリン酸ナトリウム
 (7) エチレンと 18%アクリル酸エチルの共重合体
 (8) ビンダーフェノール系酸化防止剤

【0039】

【表2】

表2: 無機物と酸性ピロリン酸塩又はホリン酸塩の CTI に対する相乗作用を示す実験

材料	1	2	3	4	5	6	7	8
樹脂	PBT 315	25.85	20.00	20.00	20.50	22.55	22.55	22.55
	PBT 195	13.50	20.05	20.05	20.50	22.50	22.50	22.50
ガラス	Eガラス	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
難燃剤+相乗剤	Brアクリレート	8.00	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80
	Sb ₂ O ₃ conc.	3.00	3.00	3.00	2.55	3.00	3.00	3.00
	PTFB conc. - (9)		0.50	0.50		0.50	0.50	0.50
無機質	BaSO ₄	20.00	25.00	25.00				
	Mg SO ₄				25.00			
	クレー					20.00		
	マイカ						20.00	
	ウォラストナイト							20.00
	タルク							20.00
	SAPP	10.00	5.00		5.00	5.00	5.00	5.00
	ヘキサメタリン酸ナトリウム			5.00				
その他	EEA	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
	Irganox 1076	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
CTI(ボルト)		475	500	450	>600	450	425	>600

UL94(燃焼性), 1mm	V-0	V-0	V-0	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0
----------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

(9) PTFE とある種の有標バインダー

【0040】

【表3】

表3: 無機物及び酸性ロソリン酸塩相乗剤の存在下又は不在下での各種難燃剤のCTIに対する影響

	材料	H	9	J	10	K	11	L	M	12
樹脂	PBT 315	33.90	25.10	22.40	22.40	34.10	24.55	38.50	22.55	22.55
	PBT 195	17.75	13.05	22.40	22.40	17.75	12.80	20.50	22.50	22.50
	Eガラス	20.00	15.00	15.00	15.00	20.00	15.00	30.00	17.55	12.55
難燃剤+相乗剤	BC58+ Sb ₂ O ₃ conc. - (10)	13.20	13.20	10.90	10.90					
	PDBS-60 - (11)					10.00	10.00			
	Brエポキシ - (12)							9.00		
	Brエポキシ+Sb ₂ O ₃ conc. - (13)								12.25	12.25
	Sb ₂ O ₃ conc.					3.00	3.00			
	Sb ₂ O ₃							2.00		
無機質	PTFE conc.			0.50	0.50			0.50	0.50	0.50
	BaSO ₄		20.00				20.00			5.00
	タルク			25.00	20.00				20.00	20.00
	SAPP	15.00	10.00		5.00	15.00	10.00			
その他	EEA		3.50	3.65	3.65		4.50	4.50	4.50	4.50
	Irganox 1076	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
CTI(ボルト)		250	350	325	425	400	550	200	375	>600

UL94(燃焼性), 1mm	V-2	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2	V-0	V-0	V-0
----------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

(10) テラビスフェノールAのポリカーボネートオリゴマー, Sb₂O₃及びオレフィン系ペインダー (67:20:13)

(11) ポリプロピレン, Mw=50000

(12) 臭素化エポキシ, Mw=40000

(13) 臭素化エポキシ及び Sb₂O₃コンセントレート (75:25)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 08 L 33:16)

(72)発明者 ロバート・ラッセル・ガルーチ
アメリカ合衆国、インディアナ州、マウン
ト・ヴァーノン、タングルウッド・ドライ
ブ、1109番

(72)発明者 カーク・ジェイ・ブラックバーン
アメリカ合衆国、インディアナ州、マウン
ト・ヴァーノン、イースト・ブラックフォ
ード・ロード、4800番

(72)発明者 エリック・アール・ジョージ
アメリカ合衆国、インディアナ州、マウン
ト・ヴァーノン、タングルウッド・ドライ
ブ、1200番

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.